

ющего роль донора является то, что добавка не должна изменять оптические свойства пленки-хозяина (покрытия). Роль доноров могут играть фториды высокозарядных элементов, например, трехвалентных катионов или соединения, легко отщепляющие фтор при температурах спекания, или сочетающие эти два признака. Избыточный фтор может частично локализовать электрон и залечивать вакансии в подрешетке фтора материала—акцептора.

## **АНОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ В МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩИХ ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ**

*Камалов Р.В., Волкович В.А., Половов И.Б., Васин Б.Д.*

Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Расплавленные галогениды обладают целым рядом уникальных свойств, что делает их востребованными в различных областях современных инновационных технологий, в частности, их применяют для получения и рафинирования ряда металлов, которые не могут быть получены электролизом водных растворов. Для оптимизации электрохимических технологий необходимы всесторонние сведения о механизмах электродных реакций в солевых электролитах. Для этого целесообразно использовать комбинацию независимых физико-химических и электрохимических методов исследования, включая и структурочувствительные. Совмещение электрохимических и спектроскопических измерений в одной спектроскопической ячейке позволяет получать однозначную информацию, касающуюся изменения ионно-координационного состояния в ходе электрохимического процесса. В настоящей работе спектроскопический метод применен для изучения анодных процессов с участием молибдена в хлоридных расплавах.

Известно [1], что молибден в бескислородных хлоридных электролитах может существовать в степенях окисления +3, +4 и +5. Таким образом, процессы электролитического окисления молибдена являются многостадийными и протекают через образование промежуточных форм.

Для приготовления молибденсодержащих хлоридных расплавов нами предложено осуществлять анодное растворение металла в соответствующем солевом электролите. Показано, что продуктом анодной реакции в широком интервале плотностей тока и температур вне зависимости от типа электролита являются комплексы  $\text{Mo(III), MoCl}_6^{3-}$ .

Последующее окисление ионов  $\text{Mo}^{3+}$  проводили на электроде из стеклоглерида, а электродные потенциалы измеряли относительно хлоридсеребряного электрода сравнения. Показано, что в расплавах на основе  $\text{NaCl-KCl}$  при  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $6\text{NaCl-9KCl-5CsCl}$  при  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  в процессе длительного электроокисления трехвалентного молибдена происходит снижение концентрации ионов  $\text{Mo(III)}$ , образования других устойчивых растворимых форм не отмечено. По-видимому, в данных электролитах хлорид молибдена (IV) неустойчив и диспропорционирует на ионы молибдена (III) и легколетучий  $\text{MoCl}_5$ , возгоняющийся из расплавленного электролита.

В то же время в расплаве на основе  $\text{NaCl-2CsCl}$  при  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  электрохимическое окисление  $\text{Mo}^{3+}$  сопровождается появлением новой спектральной полосы в области  $740\text{--}760\text{ нм}$ . Согласно кулонометрическим измерениям и результатам ранее проведенных спектроскопических измерений [1] данный максимум относится к поглощению хлоридных комплексов  $\text{Mo(IV)}$ ,  $\text{MoCl}_6^{2-}$ .

Дальнейшее электроокисление молибдена (IV) в расплаве  $\text{NaCl-2CsCl}$  ведет к смещению полосы поглощения в более длинноволновую область ( $750\text{--}780\text{ нм}$ ) и значительному уменьшению ее интенсивности, что связано с образованием легколетучего пентахлорида молибдена, испаряющегося из зоны расплава.

Таким образом, механизм анодных процессов в молибденсодержащих хлоридных расплавах зависит от катионного состава соли-растворителя и температуры.

1. Volkovich V. A., Polovov I. B., Kamalov R. V., Griffiths T. R. // ECS Transactions, 2010, 33(7), 391.

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ МОЛИБДЕНА В ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ НЕСТАЦИОНАРНЫМИ МЕТОДАМИ**

*Дерендяев Е.А., Камалов Р.В., Половов И.Б., Ямщиков Л.Ф.*

Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Электролиты на основе расплавленных солей могут быть использованы в качестве рабочих сред для электролитического осаждения и рафинирования молибдена. Солевые расплавы также являются перспективными средами для пирохимической переработки облученного ядерного топлива, в котором молибден присутствует в качестве продукта деления. Для разработки и оптимизации процессов с участием молибде-